

chlorid, zerlegte es nach Abtrennung mit Natriumcarbonat, ätherte aus und destillierte i. Vak. Farblose Kristalle von pyridinähnlichem Geruch, Schmp. 23°, Sdp._{0.3} 78–80°, Sdp.₇₆₀ 271° (Zers.), n_D^{25} 1.6340.

$C_8H_6N_2S$ (162.2) Ber. C 59.21 H 3.73 N 17.27 S 19.76
Gef. C 59.43 H 3.91 N 17.36 S 19.74

Die Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln, außer Wasser und Petroläther, leicht löslich.

Silbernitrat-Additionsverbindung: Schmp. 153° (Zers.).

$C_8H_6N_2S \cdot AgNO_3$ (332.0) Ber. N 12.64 Gef. N 12.47

Quecksilberchlorid-Additionsverbindung: Farblose Nadeln, Schmp. 145° (Zers.).

$C_8H_6N_2S \cdot HgCl_2$ (433.7) Ber. N 6.46 Gef. N 6.42

FRIEDRICH WEYGAND und HELMUT DANIEL

Fragmentierung von *N,N*-Dimethyl-pyrrolidinium-bromid mit lithiumorganischen Verbindungen zu Äthylen und Dimethyl-vinyl-amin

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 24. Dezember 1960)

N,N-Dimethyl-pyrrolidinium-bromid wird durch lithiumorganische Verbindungen in einer Fragmentierungsreaktion in Äthylen und Dimethyl-vinyl-amin gespalten.

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen über den Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumverbindungen¹⁾ und über Reaktionen mit Trimethylammonium-methylid²⁾ stießen wir beim Versuch der Darstellung eines Ylids aus *N,N*-Dimethyl-pyrrolidinium-bromid (I) und Phenyllithium oder *n*-Butyllithium³⁾ auf eine interessante Fragmentierungsreaktion.

Nach 48stündigem Schütteln von I mit Phenyllithium in 0.7 *m* ätherischer Lösung bei Raumtemperatur im Schlenk-Rohr bildete sich etwa 1 Mol Äthylen, das als Dibromid identifiziert wurde. Der Gilman-Test war nach dieser Zeit negativ, und es ließen sich 0.17 Mol der Ausgangsbasis als Tetraphenylborat fällen. Der Molekülrest mußte als Dimethyl-vinyl-amin vorliegen, denn durch saure Hydrolyse⁴⁾ in der Hitze und anschließende alkalische Wasserdampfdestillation ließ sich Dimethyl-amin als *p*-Toluolsulfamid identifizieren. Nach der sauren Hydrolyse wurde ferner

1) F. WEYGAND, H. DANIEL und H. SIMON, Chem. Ber. 91, 69 [1958].

2) F. WEYGAND, H. DANIEL und A. SCHROLL, Referat Angew. Chem. 72, 581 [1960].

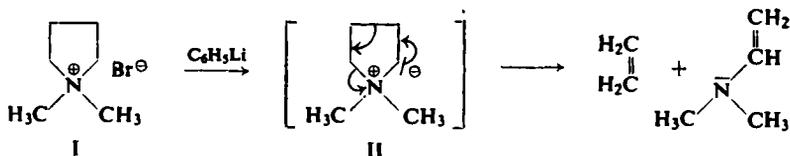
3) G. WITTIG und T. BURGER, Liebigs Ann. Chem. 632, 85 [1960].

4) K. H. MEYER und H. HOPFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2277 [1921].

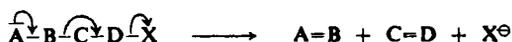
eine Reihe von Dinitrophenylhydrazonen fällbar, die durch Dünnschichtchromatographie und durch spektroskopischen Vergleich als die von Acetaldehyd und Crotonaldehyd identifiziert werden konnten. Daneben lagen offenbar noch höhere Kondensationsprodukte des Acetaldehyds vor. Das Auftreten der ungesättigten Aldehyde aus Polymerisationsprodukten des Vinylamins ist gut verständlich.

Das Äthylen stammt aus dem Pyrrolidinring, und nicht etwa aus dem als Lösungsmittel verwendeten Diäthyläther, wie sich zunächst aus einem Versuch in Di-*n*-butyläther ergab. Hierbei wurde ebenfalls Äthylen gebildet, allerdings in langsamerer Reaktion als in Diäthyläther. Ferner wurde *N,N*-Dimethyl-[^{14}C]-pyrrolidinium-bromid der Fragmentierung unterworfen, wobei nichtradioaktives Äthylen und Dimethylamin-[^{14}C] mit der gleichen molaren Aktivität wie die der Ausgangsbasis resultierte. Andererseits hatte das beim Abbau von *N,N*-Dimethyl-pyrrolidinium-[3,4- ^{14}C]-bromid isolierte Äthylen erwartungsgemäß die Hälfte der spezif. Aktivität der Ausgangsbasis.

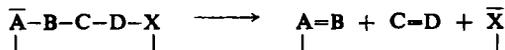
Da *N*-Methyl-*N*-brommethyl-pyrrolidinium-bromid mit Phenyllithium in Äther keine Fragmentierung zeigt, ist anzunehmen, daß bei der Umsetzung von I sich ein α -Ylid bildet (II), das in einem Synchronmechanismus in Äthylen und Dimethylvinylamin gespalten wird.



Diese Fragmentierung läßt sich gut in das von C. A. GROB⁵⁾ aufgestellte Schema des Typs



einordnen, wobei im vorliegenden Fall A und X miteinander verbunden sind und das quartäre Stickstoffatom elektronenaufnehmend ist.



Hierbei ist beim Pyrrolidiniumsalz die Einstufenfragmentierung besonders begünstigt, da das Ylid-Elektronenpaar und das elektronenanziehende Stickstoffatom fixiert coplanar zueinander stehen⁶⁾.

Eine analoge Reaktion in der Tetrahydrofuranreihe ist beim 2-Phenyl-tetrahydrofuran von R. L. LETZINGER und D. F. POLLART⁷⁾ beschrieben worden. Ferner läßt sich die von G. WITTIG und H. SOMMER⁸⁾ beschriebene Umwandlung von *N*-Methyl-

5) C. A. GROB und W. BAUMANN, *Helv. chim. Acta* **38**, 594 [1955]; C. A. GROB, *Experientia* [Basel] **13**, 126 [1957].

6) C. A. GROB, *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 1360.

7) *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 6079 [1956].

8) *Liebigs Ann. Chem.* **594**, 1 [1955].

N-phenyl-pyrrolinium-(3)-jodid mit Phenyllithium in 1-[*N*-Methyl-anilino]-butadien-(1,3) als eine Reaktion mit einer analogen Elektronenverschiebung erklären.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir danken dem BUNDESMINISTERIUM FÜR ATOMKERNENERGIE UND WASSERWIRTSCHAFT für Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

N,N-Dimethyl-pyrrolidinium-bromid: *Pyrrolidin* (Schuchardt, München) wurde über festem Kaliumhydroxyd destilliert, Sdp. 84°, und mit *Formaldehyd* und *Ameisensäure*⁹⁾ *N*-methyliert, Schmp. des Pikrates 218°. Die tert. Base wurde destilliert, Sdp. 76–78°, und mit einem Überschuß von *Methylbromid* behandelt. Schmp. 342° (aus Äthanol); *Pikrat* Schmp. 306° (aus Äthanol).

Tetraphenylborat Schmp. 310° (Zers.) (aus Aceton/Wasser).

$C_{30}H_{34}BN$ (419.4) Ber. C 85.90 H 8.17 N 3.34 Gef. C 85.52 H 8.23 N 3.24

Zum Vergleich wurde *N*-Methyl-pyrrolidin aus 1,4-Dibrom-butan und Methylamin hergestellt¹⁰⁾: *Pikrat* Schmp. und Misch-Schmp. 218°.

Thermischer Hofmann-Abbau des N,N-Dimethyl-pyrrolidinium-hydroxyds: Zum weiteren Beweis, daß *N,N*-Dimethyl-pyrrolidinium-bromid vorlag, wurde es nach Überführung in die Base mit Silberhydroxyd dem thermischen Hofmann-Abbau unterworfen. Die wäßrige Lösung der CO₂-freien Base lieferte bei der Destillation 4-Dimethylamino-buten-(1), das durch IR-Spektrum und Schmp. des Pikrates (107°) identifiziert wurde³⁾.

Fragmentierung des N,N-Dimethyl-pyrrolidinium-bromids: 4,5 g (25 mMol) des Bromids wurden in einem 50 ccm fassenden Schlenk-Rohr über Nacht im Vakuumexsikkator über P₂O₅ getrocknet. Dann wurden 25 mMol *Phenyllithium* in Äther (0,7 mMol/ccm) zugefügt, worauf unter Stickstoff abgeschmolzen wurde. Zum Zerreiben des festgebackenen Bromids waren einige Glasstabstückchen mit in das Schlenk-Rohr eingeschmolzen worden. Nach 48stdg. Schütteln auf der Maschine bei Raumtemperatur entwichen beim Öffnen des Rohres 640 ccm mit Ätherdampf verunreinigtes *Äthylene*. Die Bromierung des Gases lieferte *Äthylbromid*, das bei 130–134° siedete und im Brechungsindex, n_D^{20} 1.5400, und im Gaschromatogramm mit einem Vergleichspräparat übereinstimmte.

Im Schlenk-Rohr konnte durch Gilman-Test¹¹⁾ kein Phenyllithium mehr nachgewiesen werden. Nach der Hydrolyse mit Wasser ließen sich noch 4,1 mMol der Ausgangsbasis als Tetraphenylborat fällen. Der äther. Phase wurden die basischen Anteile mit 2 *n* H₂SO₄ entzogen und mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid tosyliert.

Das resultierende *p*-Toluolsulfonsäure-dimethylamid wurde aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle zweimal umkristallisiert; Schmp. und Misch-Schmp. 82–82,5°.

$C_9H_{13}NO_2S$ (199.3) Ber. C 54.24 H 6.57 N 7.03 S 16.09

Gef. C 54.24 H 6.65 N 6.37 S 16.06

Die schwefelsaure Lösung der basischen Abbauprodukte wurde unter Normaldruck destilliert. Die im wäßrigen Destillat mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (salzsaure Lösung) gefällten Dinitrophenylhydrazone stellten ein Gemisch dar, das im Dünnschichtchromato-

*) Alle ¹⁴C-Messungen wurden im Gaszählrohr unter identischen Bedingungen vorgenommen (H. SIMON, H. DANIEL und F. KLEBE, *Angew. Chem.* 71, 303 [1959]).

⁹⁾ H. T. CLARKE, H. B. GILLEPSIE und S. Z. WEISSHAUS, *J. Amer. chem. Soc.* 55, 4571 [1933].

¹⁰⁾ J. v. BRAUN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 44, 1254 [1911].

¹¹⁾ H. GILMAN und F. SCHULZE, *J. Amer. chem. Soc.* 47, 2002 [1925].

gramm aufgetrennt werden konnte (s. die nachstehende Tabelle). Verwendet wurde Kieselgel G (Merck) und Benzol/Petroläther (4:1 vol.) als Laufmittel.

Fleck Nr.	R_F	Absorptionsmaximum $\mu\mu$ in 95-proz. Äthanol
1	0.47	nicht gemessen
2	0.35	390
3	0.29	375
4	0.21	357
5	0.0	nicht gemessen
Acetaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon	0.21	357
Crotonaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon	0.29	375

Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Petroläther als Fließmittel wurde eine größere Menge der Hydrazone aufgetrennt. Die Absorptionsmaxima der einzelnen Komponenten im Sichtbaren in 95-proz. Äthanol sind aus der voranstehenden Tabelle ersichtlich.

Fragmentierung von N,N-Dimethyl-pyrrolidinium-bromid in Di-n-butyläther: Der verwendete Di-n-butyläther wurde über Lithiumalanat unter Stickstoff destilliert. Eine Lösung von Phenyllithium in Diäthyläther wurde i. Vak. unter Reinst-Stickstoff vom Äther befreit und das zurückbleibende Phenyllithium in Di-n-butyläther gelöst.

1.57 g (8.7 mMol) *N,N*-Dimethyl-pyrrolidinium-bromid wurden in 20 ccm Di-n-butyläther mit 9 mMol Phenyllithium unter Stickstoff in einem Schlenk-Rohr abgeschmolzen und auf der Maschine 5 Tage geschüttelt. Beim Öffnen wurde kein Überdruck festgestellt. Der Gilman-Test auf Phenyllithium war noch stark positiv. Das Rohr wurde wieder zugeschmolzen und weitere 14 Tage geschüttelt. Danach wurden beim Öffnen 110 ccm (ca. 4.9 mMol) Gas frei, das durch Überführung in Äthylbromid als Äthylen identifiziert wurde. Im Schlenk-Rohr war kein Phenyllithium mehr nachzuweisen. In der wäßrigen Phase des Hydrolysates wurden 4.0 mMol (45%) *N,N*-Dimethyl-pyrrolidiniumsalz als Tetraphenylborat zurückgewonnen. Die basischen Reaktionsprodukte wurden in verd. Schwefelsäure aufgenommen und destilliert. Die dabei entstandenen Aldehyde wurden als 2.4-Dinitrophenylhydrazone gefällt und stimmten als solche in den R_F -Werten mit den 2.4-Dinitrophenylhydrazonen des Abbaus in Diäthyläther überein.

Synthese und Fragmentierung von N,N-Dimethyl-[^{14}C]-pyrrolidinium-bromid: 537 mg Methyljodid-[^{14}C] (ca. $5 \cdot 10^7$ ipm/mMol) wurden in 20 ccm Äthanol mit 2 ccm *N*-Methyl-pyrrolidin umgesetzt. Nach 1 Stde. fällte man das quartäre Salz mit Äther aus und führte es mit Silberoxyd in Wasser in die freie Base über. Diese wurde mit Bromwasserstoff angesäuert und auf dem Wasserbad eingedampft, mit 5 g nichtmarkiertem quartärem Salz verdünnt und durch Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt. Eine Probe zeigte, als Tetraphenylborat gemessen, $6.03 \cdot 10^6$ ipm/mMol, Schmp. 309° (Zers.).

1.08 g (6 mMol) wurden, wie oben beschrieben, mit 6 mMol Phenyllithium in 8.5 ccm Äther im Schlenk-Rohr umgesetzt. Nach Öffnen des Rohres nach 72 Stdn. wurden 165 ccm Gas frei, das in Äthylbromid verwandelt wurde. Es zeigte nur $3.6 \cdot 10^3$ ipm/mMol = 0.05% der Ausgangsbasis. Aus dem Rückstand konnten 0.7 mMol Tetraphenylborat der Ausgangsbasis isoliert werden. Das wie oben dargestellte *p*-Toluolsulfonsäure-dimethylamid zeigte $6.02 \cdot 10^6$ ipm/mMol = 100% der Ausgangsbasis, Schmp. 82.5°.

Synthese und Fragmentierung von N,N-Dimethyl-pyrrolidinium-[3.4- ^{14}C]-bromid: 20 mg Bernsteinsäure-[2.3- ^{14}C] ($4.55 \cdot 10^7$ ipm/mMol) und 100 mg nichtradioaktive Bernsteinsäure (zusammen 1 mMol) wurden als neutrales Methylaminsalz destilliert. Das aus dem Destillat

isolierte *N*-Methyl-succinimid (Schmp. 68°) wurde mit 95 mg (2.5 mMol) Lithiumalanat in 20 ccm Äther durch 5stdg. Erhitzen unter Rückfluß zu *N*-Methyl-pyrrolidin-[3.4-¹⁴C] reduziert. Nach der Umsetzung mit *Methylbromid* in Äthanol wurde mit 3 g nichtradioaktivem *N,N*-Dimethyl-pyrrolidinium-bromid unter Umkristallisieren aus Äthanol verdünnt. Eine als Tetraphenylborat gefällte und aus Aceton/Wasser umkristallisierte Probe zeigte $1.56 \cdot 10^5$ ipm/mMol, Schmp. 305° (Zers.). 650 mg (3.55 mMol) quartäres Salz und 3.5 mMol *Phenyllithium* in 5 ccm Äther wurden 72 Std. auf der Maschine geschüttelt. Beim Öffnen des Schlenk-Rohres wurden 80 ccm (2.8 mMol) Gas frei, die in *Äthylenbromid* übergeführt wurden, das bis zur gaschromatographischen Reinheit durch Destillation über konz. Schwefelsäure gereinigt wurde. Es zeigte $0.72 \cdot 10^5$ ipm/mMol = 46% der Ausgangsbasis.

Das als *p*-Toluolsulfamid isolierte *Dimethylamin* hatte $1.84 \cdot 10^3$ ipm/mMol = 1.2% der Ausgangsbasis.

GEORG WITTIG und WERNER TOCHTERMANN

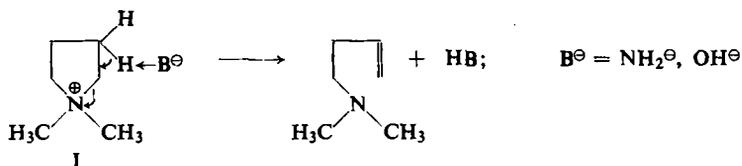
Über Ylide des *N,N*-Dimethyl-pyrrolidinium-Systems

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 13. März 1961)

Eine Nacharbeitung der von G. WITTIG und T. F. BURGER¹⁾ veröffentlichten Versuche am Dimethyl-pyrrolidinium-System führten zu dem Resultat, daß bei Einwirkung von Butyllithium in der Hauptreaktion eine Fragmentierung des Ylides III erfolgt. Das auf anderem Wege präparierte Ylid II lieferte bei seiner Zersetzung überwiegend *N*-Methyl-pyrrolidin; eine α,β -Eliminierung konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Bei der Umsetzung von *N,N*-Dimethyl-pyrrolidinium-halogenid (I) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak und bei der thermischen Zersetzung der quartären Base erhielt man überwiegend 4-Dimethylamino-buten-(1)¹⁾; ein Hinweis darauf, daß der Hofmann-Abbau den Weg einer β -Eliminierung genommen hat:



Daß bei der Einwirkung von *Butyllithium* auf I kein Dimethylaminobuten entstand, wurde darauf zurückgeführt, daß das hierbei sich bildende Methylid II aus sterischen

¹⁾ G. WITTIG und T. F. BURGER, Liebigs Ann. Chem. 632, 85 [1960].